

УДК 544.643-621.357

**IMPROVEMENT OF FeS CHARACTERISTICS IN Li-ACCUMULATORS
BY ELECTROCHEMICAL CODEPOSITION WITH SiO₂**

MACIYEVSKYI N.A., APOSTOLOVA R.D., SAVCHENKO M.O.,
PIESKOV R.P., POLISCHUK Yu.V.
SHEI "Ukrainian State University of Chemical Technology"
shembel@onil.dp.ua

Comparison of discharge characteristics of electrochemically synthesized FeS and its compositions with SiO₂ in lithium accumulator was carried out. The inclusion of SiO₂ in FeS deposit was confirmed by X-ray data and galvanostatic discharge-charge cycling. The discharge capacity of thin-layer (FeS, SiO₂) compositions showed an increase of 50-55% in comparison with that of thin-layer FeS in a model lithium accumulator in the 2.8–1.1 V voltage range. On determining the possibility of using the thin-layer compositions in the negative electrodes of lithium-ion systems an increase of discharge capacity was established in 2.80–0.01 V potential range vs. Li/Li⁺.

**УЛУЧШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК FeS В Li-АККУМУЛЯТОРЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СОСАЖДЕНИЕМ С SiO₂**

МАЦИЕВСКИЙ Н.А., АПОСТОЛОВА Р.Д., САВЧЕНКО М.О.,
ПЕСКОВ Р.П., ПОЛИЩУК Ю.В.
*ГВУЗ "Украинский государственный химико-технологический
университет"; shembel@onil.dp.ua*

Проведено сравнение разрядных характеристик в макетном литиевом аккумуляторе электрохимически синтезированного FeS и его композиции с SiO₂. Включение SiO₂ в осадок FeS подтверждено данными рентгенофазового анализа и гальваностатического разрядно-зарядного циклирования. Разрядная емкость тонкослойных композиций (FeS, SiO₂) выросла на 50-55% по сравнению с таковой тонкослойного сульфида FeS в макетном литиевом аккумуляторе в интервале напряжения 2,8-1,1 В, а также при 2,80-0,05 В относительно Li/Li⁺-электрода для установления возможности ее использования в отрицательных электродах Li-ионной системы.

Тонкослойные электрохимически синтезированные
М-сульфидные электроды (М – Fe, Co, Ni, V, Mo) на алюминиевой

основе хорошо зарекомендовали себя в макетном Li-аккумуляторе при разряде до 1,1 В [1], но их нельзя использовать в отрицательных электродах литий-ионных батарей, работающих в области потенциалов электрохимической активности алюминия в реакции с литием. Осаждение М-сульфидов для этих электродов осуществляют на сетке из стали (18Н12Х9Т). Повысить эффективность преобразования М-сульфидов на стальной сетке в литиевом Li-аккумуляторе можно, включая электрохимически частицы графита в осадок М-сульфидов [2]. При осаждении М-сульфидов на пластине из стали 18Н12Х9Т не удается достигнуть прочного сцепления осадка с подложкой, обеспечивающего стабильную разрядную емкость аккумулятора.

Необходимы новые способы повышения эффективности преобразования М-сульфидов в редокс-реакции с литием, один из которых предложен в данной работе. Получен положительный эффект в макетном Li-аккумуляторе с композитным электродом FeS, SiO₂, синтезированным электрохимически.

Методология исследований

FeS синтезирован на катоде из водного раствора, содержащего, г·л⁻¹: FeSO₄·7H₂O – 13; Na₂S₂O₃·5H₂O – 5; pH 4,5-5,0 при принудительном перемешивании (180 об/мин). Нанометровый SiO₂ добавляли в раствор в количестве 2 г·л⁻¹. $i_{\text{катод}}=1,5-3,0 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$, $t_{\text{электр}}=(17-19)^\circ\text{C}$.

SiO₂ аморфной модификации получен по методу осаждения серной кислотой (с размерами зерна 10-16 нм, удельной поверхностью по азоту 202 м²·г⁻¹, массовой долей влаги 6,2%).

Электрохимические характеристики сульфидных материалов определяли в модельном Li-аккумуляторе в габаритах ХИТ 2016 с электролитами диоксолан (ДОЛ), диметоксиэтан (ДМЭ), 1 моль·л⁻¹ LiBF₄ или диметилкарбонат (ДМК), этиленкарбонат (ЭК), 1 моль·л⁻¹ LiClO₄ в гальваническом разрядно-зарядном циклировании.

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа в осадке, полученном из электролита без SiO₂, идентифицирован FeS с гексагональной сингонией (80-1029), из суспензии SiO₂ в электролите осаждения наряду с FeS обнаружен SiO₂ с гексагональной сингонией (82-0511). Частицы SiO₂ включаются в осадок в виде агломератов микрометрового размера, состоящих из субмикронных частиц.

Обратимая емкость FeS в Li-аккумуляторе составляет 160-170 мА·ч·г⁻¹ на 8-м цикле при плотности тока 0,17 мА·см⁻² (рис.1 а),

композита (FeS, SiO_2) – $290\text{--}300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис.1 б), что на 50-55 % выше разрядной емкости FeS .

Разрядная емкость (FeS, SiO_2) с той же массой $1,65 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ при циклировании в ряду $2,80\text{--}0,01 \text{ В}$, установленная для определения возможности использования в отрицательных электродах Li -ионной системы, стабилизируется на уровне $500 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 15 циклов (рис.2).

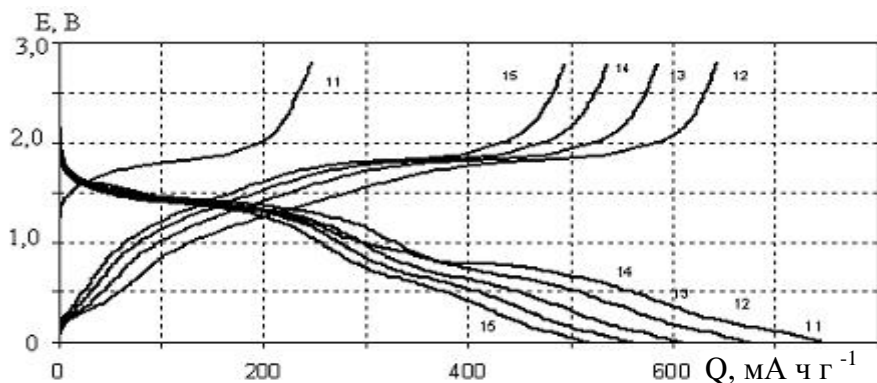


Рис. 2. Разрядно-зарядные кривые (FeS, SiO_2) в Li -аккумуляторе (11-15 циклы). Электролит ДОЛ, ПК, 1M LiBF_4 . $i_{\text{разр}} = 0,30 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$

В макете на основе FeS, SiO_2 с массой $7,00 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ зарядное напряжение при циклировании выходит на уровень $1,7\text{--}1,8 \text{ В}$ относительно лития (рис.3) и не поднимается до $2,8 \text{ В}$, как на (рис.2).

При длительном заряде обратимая разрядная емкость (кривые 2, 3) равная $500 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ составляет 45% от зарядной емкости. Профиль разрядных кривых 2,3 аналогичен профилю, характерному для FeS . Признаков наличия площадки напряжения SiO_2 вблизи $0,2 \text{ В}$ на разрядных кривых 2,3 не наблюдается. Однако после кратковременного заряда (рис.3, кривая 4; рис.4) FeS практически не образуется при литировании, но выявляется площадка напряжения вблизи $0,2 \text{ В}$, присущая SiO_2 . В последующем 5-ом цикле происходят изменения в разрядной кривой, как показано на рис.5.

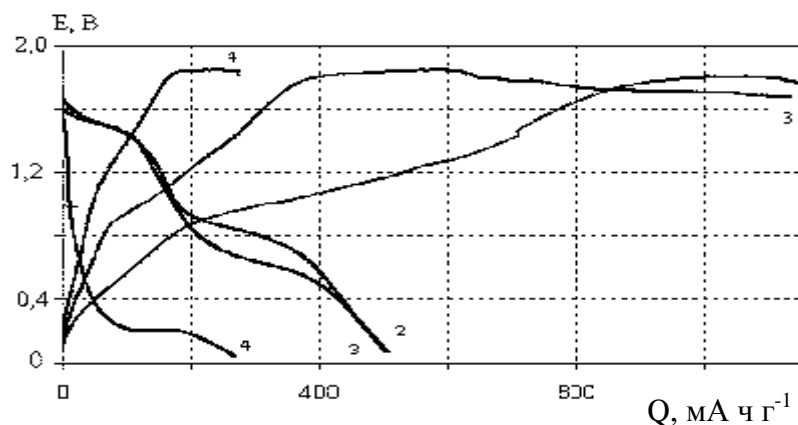


Рис. 3. Разрядно-зарядные кривые (FeS, SiO_2) в Li -аккумуляторе (2-4 циклы). Электролит ЭК, ДМК, 1M LiClO_4 . $i_3 = 0,03 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$, $i_{\text{разр}} = 0,30 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$

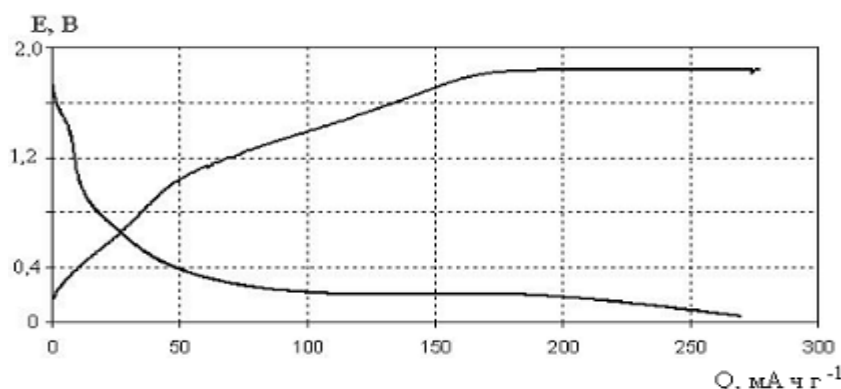


Рис. 4. Разрядно-зарядная кривая композита (FeS, SiO_2) в литиевом аккумуляторе, представленная на Рис. 3 (кривая 4)

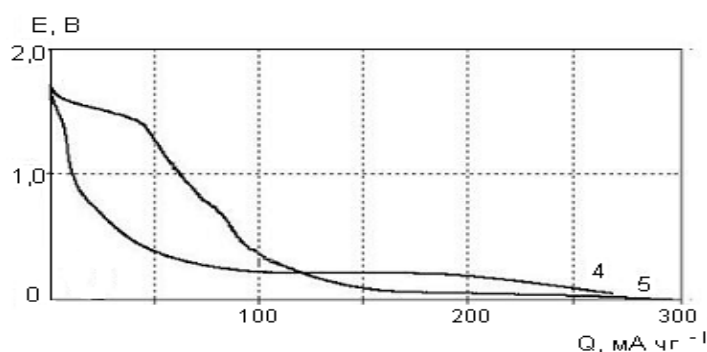


Рис. 5. Разрядные кривые образца (FeS, SiO_2) в литиевом аккумуляторе в зависимости от длительности заряда (τ) при напряжении $E=1,7$ В.

SiO_2 исследуют в отрицательных электродах ЛИА. Мнения о возможности использования его в качестве активного электродного материала разделяются на явно противоположные – от инертности в реакции с литием и термодинамической несостоятельности реакции SiO_2 с литием [3] до экспериментальных доказательств его восстановления литием с образованием ионопроводящего силиката Li_4SiO_4 и Li_2O [4], а также реализации разрядной емкости $400 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ коммерческим SiO_2 [5]. Показано, что ортосиликат лития Li_4SiO_4 при взаимодействии с апротонным литий-содержащим электролитом ЛИА переходит в плохо проводящий Li_2SiO_3 .

Представленные результаты свидетельствуют о включении SiO_2 в процессе электрохимического синтеза FeS в его тонкий слой, электрохимической активности SiO_2 в реакции с литием (наличие разрядной кривой с горизонтальной площадкой напряжения вблизи 0,2 В) и о благотворном влиянии на разрядные характеристики FeS в литиевом аккумуляторе.

Представленные изменения разрядных кривых 4, 5 (рис. 3-5) могут быть связаны с выше указанными превращениями силикатов. Наряду с этим, проявляется эффект электрохимического преобразования FeS на реакцию литирования вблизи 0,2 В. Для выявления указанных эффектов при 0,2 В, а также при 1,7-1,8 В в процессе делитирования необходимы дальнейшие исследования.

Следует сказать при этом, что в данной работе температура сушки FeS была выбрана как компромисная. Она ограничена величиной 60°C из-за снижения адгезии FeS к нержавеющей стали с повышением температуры, приводящей к снижению разрядной емкости в ЛИА, тогда как повышение температуры повышает разрядную емкость FeS. В исследуемом SiO₂, высушенном при 60°C, не удаляется вся влага. Это отрицательно отражается на разрядных характеристиках SiO₂ в неводной среде. Наличие площадки напряжения при 1,7-1,8 В при делитировании композита (FeS,SiO₂) с массой 7,00 мг·см⁻² и отсутствием ее при делитировании образцов с массой 1,65 мг·см⁻² можно объяснить влиянием влаги. В случае образца с малой массой привносимая с ним влага в макетный аккумулятор допустима и не влияет на его зарядную характеристику, но с повышением массы композита и количества влаги в нем достигается критическая величина, оказывающая отрицательное воздействие на преобразование исследуемой системы.

Выводы

При осаждении на катоде тонкослойного FeS в присутствии SiO₂, синтезированного осаждением серной кислотой, получена композиция (FeS,SiO₂), разрядная емкость которой выше таковой FeS-аналога на 50-55 %. Получены свидетельства электрохимической активности SiO₂ в редокс-реакции с литием.

Литература

- [1] Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Синтез и электрохимические характеристики электролитических металло-оксидных и металло-сульфидных соединений для литиевых аккумуляторов. Днепропетровск: Изд-во ГВУЗ УДХТУ, 2008. 260 с.
- [2] Apostolova R.D., Kolomojets O.V., Shembel' E.M. // Surface Engin. Appl. Electrochem. – 2011. – V. 47. – №5. – P. 465-470.
- [3] Saint J., Morcrette M., Larcher D., Laffont L., Beattie S., Peres J. P., Talaga D., Couzi M., Tarascon J.-M. // Advanc. Function. Mater. – 2007. – vol. 17. – № 11. – P. 1765-1774.
- [4] Xun S., Song X., Wang L., Grass M. E., Liu Z., Battaglia V. S., Liua G. // J. Electrochem. Soc. – 2011. – vol. 158. – № 12. – P. A1260-A1266.
- [5] Gao B., Sinha S., Fleming L., Zhou O. // Advanc. Mater. – 2001. – vol. 11. – № 11. – P. 816-819.